日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

29.10.2004

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年10月31日

REC'D 2 3 DEC 2004

WIPO

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-373756

[ST. 10/C]:

[JP2003-373756]

出 願 人 Applicant(s):

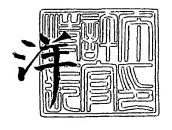
日本発条株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年12月 9日





【書類名】 特許願 【整理番号】 PNHA-15536 【提出日】 平成15年10月31日 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 C08J 9/04 CO8L 23/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地 日本発条株式会社内

【氏名】 草川 公一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地 日本発条株式会社内

【氏名】 市村 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地 日本発条株式会社内 【氏名】

前田 裕司

【特許出願人】

【識別番号】 000004640

【氏名又は名称】 日本発条株式会社

【代理人】

【識別番号】 100089118

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 宏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036711 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1 【物件名】 要約書 1 【包括委任状番号】 0310413

ページ: 1/E

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) との混練り反応によって得られ、そのゲル分率 (138℃沸騰キシレンで3時間抽出の不溶分の重量百分率)が5%未満である分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂 (C) から構成されていることを特徴とする発泡体用樹脂組成物。

【請求項2】

前記分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂 (C) の粘度が、前記有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) との混練り未反応物であるゴム状オレフィン系軟質樹脂 (D) の粘度より高いことを特徴とする請求項1に記載の発泡体用樹脂組成物。

【請求項3】

前記有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)の配合量が、該有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と前記有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との合計100重量部に対して、60重量部以上100重量部未満であることを特徴とする請求項1または2に記載の発泡体用樹脂組成物。

【請求項4】

有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混練り反応によって得られ、そのゲル分率(138℃沸騰キシレンで3時間抽出の不溶分の重量百分率)が5%未満である分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)を発泡して得られたことを特徴とする発泡体。

【請求項5】

前記分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)の粘度が、前記有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混練り未反応物であるゴム状オレフィン系軟質樹脂(D)の粘度より高いことを特徴とする請求項4に記載の発泡体。

【請求項6】

前記有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)の配合量が、該有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と前記有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との合計100重量部に対して、60重量部以上100重量部未満であることを特徴とする請求項4または5に記載の発泡体。

【請求項7】

有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)とを、有機過酸化物の存在下で、混練り反応させて、増粘させるとともに、そのゲル分率(138℃沸騰キシレンで3時間抽出の不溶分の重量百分率)が5%未満である分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)を調製する工程と、

前記ゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)を発泡させる工程と、

を有することを特徴とする発泡体の製造方法。

【請求項8】

前記有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)の配合量を、該有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と前記有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との合計100重量部に対して、60重量部以上100重量部未満とすることを特徴とする請求項7に記載の発泡体の製造方法。

【魯類名】明細魯

【発明の名称】発泡成形用樹脂組成物、発泡体、および発泡体の製造方法 【技術分野】

[0001]

本発明は、発泡成形用樹脂組成物、発泡体、および発泡体の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、自動車用内装材部品などに使用可能な低発泡から高発泡までの発泡倍率の自由度が高く、柔軟で、クッション性や断熱性、リサイクル性に優れた発泡成形体を得ることのできる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いて得られる発泡体、および発泡体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

[0002]

従来から型内発泡成形で、発泡倍率が高く、型内での成形加工性に優れ、柔軟な感触や クッション性のある発泡材料として、ウレタフォームがあるが、熱硬化性樹脂であるため 、マテリアルリサイクル面でチップフォームとしての利用はあるが、再度、発泡原料とし てリサイクルすることは不可能であり、リサイクルポテンシャルの低い材料である。

[0003]

熱可塑性オレフィン系エラストマーはリサイクル性の良い材料として広く使われているおり、その発泡体についても取り組みがなされている(特許文献1)。この先行技術には、「(a)ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム90ないし50重量部と、(b)ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチック10ないし50重量部(ここで、(a)+(b)は100重量部)と、(c)ペルオキシド非架橋型ゴム状物質および/または(d)鉱物油系軟化剤5ないし50重量部とから混合物を得て、この混合物を有機ペルオキシドの存在下で動的に熱処理して、軽度に架橋されたゴム組成物(A)と分解型発泡剤(B)とからなる発泡組成物を得て、この発泡組成物を加熱融解した後に発泡せしめて成形品を得ることを特徴とする熱可塑性エラストマー発泡体の製造方法」が開示されている。

しかし、この特許文献1に開示の技術では、その実施例中にも開示されているように、 得られる発泡体の発泡倍率はきわめて低く実用に供することはできない。このことは、本 発明者らによる追試実験によっても、確認された。

[0004]

前記特許文献1に開示の技術における問題点を改良する取り組みとして、部分架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマーに、特定のオレフィン樹脂を少量配合することで、リサイクル性に優れた内装表皮材のクッション層(発泡成形体)を形成させる方法が、提案されている(特許文献2)。その他に、同じく部分架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマーに、特定のスチレン系熱可塑性エラストマーを少量配合することで、リサイクル性に優れた内装表皮材のクッション層(発泡成形体)を形成させる方法も提案されていた。(特許文献3)。

しかしながら、前者に記載の技術では押出し発泡で発泡倍率が最高2.9倍、後者に記載の技術では射出発泡で発泡倍率が最高2.5倍と、どちらも発泡倍率は低く、感触、クッション面では充分なものが得られていない。

[0005]

従来から柔軟なクッション性を高める手段として、オレフィン系熱可塑性エラストマーベースの材料に架橋剤等を用いて架橋を施し(ゲル分率を高め)、流動粘度を上げることで高発泡する方法(特許文献1,2)が知られている。

これら特許文献1,2に開示の技術は、樹脂自体のゴム弾性の向上には寄与するが、発泡に対しては種々の問題があることが、本発明者らの研究で明らかになってきた。すなわち、特許文献1,2に開示の技術では、(i)発泡成形させる前にベース材料に発泡剤の分散、溶解、溶存が必要なことから、ベース材料の架橋密度(ゲル分率)が高くなると、ベース材料への発泡剤の均一な分散、溶解、溶存ができなくなり、(ii)それによって、配合した発泡剤が有効に発泡に寄与することができなくなり、(iii)結果的に発泡倍率が上らない、このような問題が生じることを、本発明者らは見出した。さらに、これら文

献に開示の技術では、(iv)粘度が髙くなるため、ベース樹脂への剪断が著しくなり、発 泡剤の分散時に、ベース材料のミクロ凝集構造の変化や、同時に煎断によるベース樹脂の 分解も起こり、(v)それによって、極端な流動粘度の低下を招き、成形型内やダイスで の高発泡や成形形状の制御が不安定であることも、本発明者らは、その研究から、知るに 至った。

[0006]

このように、従来のいずれの提案によっても、リサイクル性や型内成形加工性に優れ、 かつクッション層の発泡倍率が高く、質感にも優れた柔軟なクッション性を有する型内発 泡成形品は、未だに提供されていないのが現状である。

[0007]

【特許文献1】特開昭54-112967号公報

【特許文献2】特開平9-143297号公報

【特許文献3】特開平14-206034号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0008]

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、その課題は、自動車用内装材部品 などに使用可能な、高発泡倍率も可能であり、柔軟で、クッション性や断熱性に優れた発 泡成形体を得ることのできる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いて得られた発泡体、および 該発泡体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0009]

本発明者らは、前記課題を解決するために、鋭意、研究を重ねた結果、特定組成のオレ フィン系熱可塑性エラストマー組成物を発泡成形用樹脂組成物として用いることにより、 所望の発泡体を得ることができることを確認するに至った。

[0010]

(発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物)

本発明者らが特定するに至った樹脂組成物は、高発泡倍率も可能であり、柔軟で、クッ ション性や断熱性に優れた発泡体を得ることのできるオレフィン系熱可塑性エラストマー である。このオレフィン系熱可塑性エラストマーは、有機過酸化物架橋型オレフィン系共 重合体ゴム (A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) とからなり、これら ゴム(A)と樹脂(B)の混練り反応によって増粘して得られる分岐したゴム状オレフィ ン系軟質樹脂 (C) であって、そのゲル分率(138℃沸騰キシレンで3時間抽出の不溶 分の重量百分率)が5%未満であることを特徴とする。

[0011]

(有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A))

本発明で用いられる有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)は、炭素原子 数 2 ~ 2 0 の α -オレフィン含有量が 5 0 モル%以上の無定形ランダムな弾性共重合体ま たは結晶化度が 50%以下の弾性共重合体であって、 $2種類以上の<math>\alpha$ ーオレフィンからな る非結晶性 α ーオレフィン、あるいは 2 種類以上の α ーオレフィンと非共役ジエン共重合 体である。

[0012]

このようなオレフィン系共重合体ゴムの具体的な例としては、以下のようなゴムが挙げ られる。

(a) エチレン・αーオレフィン共重合体ゴム

 $[エチレン/\alpha-オレフィン (モル比) = 約90/10~50/50]$

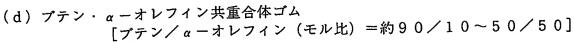
(b) エチレン・αーオレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム

 $[エチレン/\alpha - オレフィン (モル比) = 約90/10~50/50]$

(c) プロピレン・αーオレフィン共重合体ゴム

 $[プロピレン/\alpha-オレフィン(モル比)=約90/10~50/50]$

出証特2004-3112484



[0013]

上記、 α - オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1ーペンテン、4-メチルー1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1 ーデセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペ ンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン 、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチ ルー1ーペンテン、4ーエチルー1ーヘキセン、3ーエチルー1ーヘキセン、9ーメチル -1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン、および これらの組み合わせが挙げられる。

[0014]

また、上記非共役ジエンとしては、具体的には、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキ サジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどが 挙げられる。

[0015]

これらの共重合体ゴムのムーニー粘度 [M L 1・4(1 0 0 ℃)] は 1 0 ~ 2 5 0 、特に 40~150が好ましい。

[0016]

また、上記(b)のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムは、ヨウ素 価が25以下であることが好ましい。

[0017]

本発明で用いられる有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化 物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混合物においては、有機過酸化物架橋型オレフ ィン系共重合体ゴム(A)の配合量は、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B) との合計100重量部に対して、 好ましくは30重量部以上100重量部未満、さらに好ましくは60重量部以上100重 量部未満、特に好ましくは65~95重量部である。

[0018]

(有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B))

本発明で用いられる有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)としては、炭素原 子数 $2\sim 20$ の α ーオレフィンの単独重合体または共重合体が挙げられる。

[0019]

上記有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)の具体的な例としては、以下のよ うな(共)重合体が挙げられる。

- (イ) プロピレン単独重合体
- (ロ) プロピレンと10モル%以下の他のαーオレフィンとのランダム共重合体
- (ハ) プロピレンと30モル%以下の他のαーオレフィンとのブロック共重合体
- (二) 1ープテン単独重合体
- (ホ) 1ープテン単独重合体 1 0 モル%以下の他の αーオレフィンとのランダム共重合体
- (へ) 4-チルー1-ペンテン単独重合体
- (ト) 4-メチル-1-ペンテンと20モル%以下のα-オレフィンとのランダム共重合 体

[0020]

上記αーオレフィンとしては、具体的には、上述したオレフィン共重合体ゴムを構成す る α ーオレフィンの具体例と同様の α ーオレフィンが挙げられる。

[0021]

本発明で用いられる「有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸 化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混合物」においては、有機過酸化物分解型結 晶性オレフィン樹脂(B)の配合量は、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との合計量100重量部に対して、好ましくは70重量部未満、さらに好ましくは40重量部未満、特に好ましくは5~35重量部である。

[0022]

上記のような「有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混合物」の改質材として、スチレン・ブタジエン(イソプレン)・スチレンブロック共重合体、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、またこれらの各種水添系ゴム、および、イソブチレンゴム、塩素化ポリエチレン等を、オレフィン系合成ゴムと結晶性ポリオレフィン樹脂との合計量100重量%に対して、50重量%以下の量で添加してもよい。

[0023]

また、同混合物の軟化材として、パラフィン系、ナフテン系、あるいはアロマチック系の軟化剤またはエステル系可塑剤等を、有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)と有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)との合計量100重量%に対して、50重量%以下の量で添加してもよい。

[0024]

上記のような有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)は、有機過酸化物架 橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B) との混合物からなる未発泡の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー中において、 主として分岐の状態で存在し、架橋の割合は少ないため、発泡剤の分散・混練・溶解に支 障がなく、射出成形や押出成形時の流動性と発泡性に支障を来すことはない。

[0025]

(分岐)

従来から用いられているゲル分率の測定方法は、溶媒にシクロヘキサンを用い、この溶媒に被測定化合物を室温にて48時間浸漬させ、溶媒に不溶な成分をゲル分として取り扱っている。シクロヘキサンは、非架橋のEPDMゴムをほぼ溶解させることができるが、非架橋結晶性のポリプロピレンはほとんど溶解できない。EPDMゴムの架橋部をゲル分として評価する場合や、非架橋結晶性ポリプロピレンを疑似架橋のゲル分として評価する場合は、シクロヘキサンを溶媒とした従来のゲル分率の測定方法や測定値は、疑似架橋も含めた広義の架橋とし、ベース材料の機械物性を表す指標としての意味を有するものである。ところが、本発明者等の研究結果では、発泡性を高めるための大きな要因は、化学的な架橋および分岐であり、疑似架橋はこれに比べほとんど寄与してないことが、知見された。したがって、発泡性を支配する指標としては、シクロヘキサンを溶媒として測定されたゲル分率は、全く意味を有さない不適正な測定方法であることも分かってきた。

[0026]

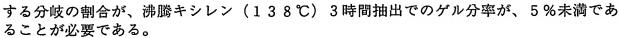
本発明において「発泡性を高めるために寄与するものとして特定した化学的な分岐」の評価可能な指標としては、以下のゲル分率が好ましい。このゲル分率は、次にようにして計測する。すなわち、発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマーを 0.5 mm角サイズ大でカット調整された 0.5 gをステンレスメッシュ(#600)中に精秤して包み、これを沸騰キシレン(138℃)中で3時間抽出後、別に準備しておいた沸騰キシレンで再度充分洗浄した後、アセトンで置換し、80℃オーブン中で24時間乾燥させ、メッシュ中の抽出後残存物の重量を秤量し、最初の重量に対する抽出後の残存物の重量比率を算出し、この値をゲル分率(%)とする。

[0027]

本発明で用いる有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)は、それぞれ単独でゲル分率を測定すると0%になる。

[0028]

本発明の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマーにおいて、発泡成形加工時の流 動性と発泡性に支障を来さないためには、オレフィン系熱可塑性エラストマーの中に存在



[0029]

このゲル分率が5wt%未満であると、流動性に優れ、かつ発泡倍率も高く、型内やダイスでの発泡成形が容易になるので、特に好ましい。これに対し、発泡成形させる前にベース材料に発泡剤の分散、溶解、溶存が必要なことから、ゲル分率が5wt%を超えると、すなわち、ベース材料の架橋密度(ゲル分率)が高くなると、ベース材料への発泡剤の均一な分散、溶解、溶存が難しくなり、発泡倍率が上がらず、また、流動性が悪いため、型内やダイスでの発泡成形形状に著しく劣る傾向となる。

[0030]

かかるゲル分率 5 w t %未満の分岐を施す方法としては、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴムと有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂を高温にて混練することで反応させることもできるし、架橋剤として、通常ゴムの加硫に用いられる架橋剤を用いることができる。好ましくは、過酸化物を用いる方法、電子線照射、硫黄加硫、シラン架橋等公知の方法を用いることができる。さらに、フェノール樹脂系としては、アルキルフェノール樹脂の臭素化物や、塩化スズ、クロロプレン等のハロゲンドナーとアルキルフェノール樹脂とを含有する混合架橋系等の硬化剤も用いることができる。これらの分岐を施す方法の中でも、過酸化物を用いる方法と、電子線照射が簡易に制御し易いので望ましい方法である。

[0031]

前記過酸化物として好ましく用いられる具体例としては、ジクミルペルオキシド、ジーtertーブチルペルオキシド、2,5ージメチルー2,5ージ(tertーブチルペルオキシ)へキサン、2,5ージメチルー2,5ージ(tertーブチルペルオキシ)へキシンー3、1,3ービス(tertーブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1ービス(tertーブチルペルオキシ)ー3,3,-トリメチルシ5クロヘキサン、n-ブチルー4,4ービス(tertーブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンブエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシド、オシドなどが挙げられる。

[0032]

これらの過酸化物の内では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2, 5-ジメチルー2, 5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチルー2, 5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3、1, 3 ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、1, 1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブリルー4, 4-ビス (tert-ブチルペルオキシ) バレレートが好ましく、なかでも1, 3 ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼンが最も好ましい。

[0033]

この過酸化物は、未発泡の発泡樹脂基材の全体100重量部に対して、通常0.01~2.5重量部程度の配合が好ましく、実際的な配合量は発泡体の気泡径、ゲル分率、密度等のバランスを考慮して調整される。

[0034]

本発明においては、上記過酸化物による分岐処理に際し、その助剤として、硫黄、pーキノンジオキシム、p,p'ーベンゾイルキノンジオキシム、NーメチルーNー4ージニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、N,N'ーmーフェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋用助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アクリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる

[0035]

これら助剤の配合量によっても、発泡基材樹脂の流動性や発泡性の調整を適宜行うことができる。

ただし、樹脂の分岐および部分架橋を、電子線、中性子線、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、紫外線等の電離性放射線の照射により行う場合は、架橋剤を配合しなくともよいが、電離性放射線の照射による分岐および部分架橋処理に際しては、その助剤として、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチプロパントリメタクリレート、アクリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルプチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

[0036]

また、本発明の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、ゲル分率が5%未満であると同時に、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)が、(A)+(B)=100重量部から構成され、(A)と(B)が混練り反応して得られるゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)が、(A)と(B)が混練り非反応して得られるゴム状オレフィン系軟質樹脂(D)の粘度よりも高い組成物であると、発泡倍率が高まりやすく好ましい。

[0037]

本発明でいう粘度とは、島津株式会社製フローテスター(FT500)を用いて、20 kgの一定荷重、5 $^{\circ}$ C/分の加熱速度でシリンダー内に詰めた樹脂をノズルから流した時の、200 $^{\circ}$ Cにおける流動粘度を粘度(Роіѕе)とした。

[0038]

このオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の粘度が、ゲル分率5%未満であると同時に、単なる混練りした組成物に比較して高い値であれば、高発泡で良好な成形を得るに適当な分岐を有した組成ということができる。

[0039]

(その他の添加剤)

また、本発明で用いられる、発泡基材樹脂中に、その他必要に応じて各種耐候安定剤、耐熱安定剤、可塑剤、難燃剤、増粘剤、滑剤、着色剤、など、オレフィン系の熱可塑性樹脂および熱可塑性エラストマー組成物に通常用いられる添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲において、添加することができる。

[0040]

また、この他に、発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー中に配合することもできる充填剤としては、具体的には、カーボンブラック、ニトロソ顔料、ベンガラ、フタロシアニン顔料、パルプ、繊維状チップ、カンテン等の有機充填材料、クレー、カオリン、シリカ、ケイソウ土、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、マイカ、ヴェントナイト、シラスバルーン、ゼオライト、珪酸白土、セメント、シリカフューム等の無機充填剤が挙げられる。

[0041]

上記組成物の混練方法としては、V型ブラベンダー、タンブラーミキサー、リボンブラベンダー、ヘンシェルミキサーなどの公知の混練機を用いて、混練し、この混練物を、開放型のミクシングロールあるいは非開放型のバンバリーミキサー、押出し機ニーダー、連続ミキサーなどの公知の混練機を用いて、混練分散させる方法が、好ましく用いることができる。

このように混練工程中に、組成物は、分岐反応させても良いし、分岐反応しないように 混練りし、この混練物を改めてオーブンや熱プレス装置などで加熱することで、静的に分 岐反応させても良い。

[0042]

これらによって調整される未発泡の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、公知のペレタイザーでペレット形状にして用いるのが望ましい。

[0043]

(発泡性樹脂と発泡体)

本発明においては、発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に熱分解型発 泡剤を発泡剤の分解温度以下で練り込むことで、未発泡の発泡性マスターバッチとして調 整することもできる。

[0044]

たとえば、発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマーと発泡剤をV型ブラベンダー、タンブルブラベンダー、リボンプラベンダー、ヘンシェルブラベンダーなどの公知の混練機を用いて、混練必要であれば、この混練に続いてさらに、押出機、ミキシングロール、ニーダー、バンバリーミキサーなどで、熱分解型発泡剤の分解しない温度で混練り調整する。

[0045]

発泡剤は、未発泡の発泡基材樹脂100重量部に対して、通常1~25重量部の割合で 用いられる。

[0046]

これらによって調整される未発泡の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマーのマスターバッチは、公知のペレタイザーでペレット形状にして用いるのが望ましい。

[0047]

前述したオレフィン系発泡樹脂基材に配合される発泡剤は、熱分解してガスを発生する熱分解型発泡剤があり、このような発泡剤としては、具体的には、アゾジカーボンアミド(ADCA)、ジエチルアゾカルボキレート、アゾジカルボン酸バリウム、4,4ーオキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、3,3ージスルホンヒドラシドフェニルスルホン酸、N,N'ージニトロソペンタメテトラミン、pートルエンスルホニルヒドラジド、トリヒドラジノトリアジンなどの有機発泡剤、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウムなどの無機発泡剤等が挙げられる。特に有機発泡剤としては、アウム、炭酸アンモニウムなどの無機発泡剤等が挙げられる。特に有機発泡剤としては、アウムが好ましく、ドリアジンが好ましく、無機発泡剤としては、炭酸水素ナトリウムが好ましい。またいラジノトリアジンが好ましく、無機発泡剤としては、炭酸水素ナトリウムが好ました、炭酸水素ナトリウムとクエン酸モノナトリウムおよびグリセリン脂肪酸エステルを混合させて用いてもよい。これらの発泡剤は、単独または複数の組合せ、またいわゆる分解助剤を併用して用いることができる。

[0048]

また、発泡助剤、湿潤剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、老化防止剤、着色剤などの添加剤および充填剤は、上記混練のいずれかの段階において配合する。

[0049]

さらに、射出、または押出し成形時に、樹脂原料として発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる発泡性マスターバッチ原料に加え、非晶性オレフィンゴムや結晶性オレフィン樹脂を配合混合させて用いてもよい。

[0050]

前記非晶性オレフィンゴムとしては、具体的には、エチレン・ α -オレフィン共重合体 ゴム [エチレン/ α -オレフィン (モル比) =約90/10~50/50]、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムエチレン/ α -オレフィン (モル比) =約90/10~50/50]、プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム[プロピレン/ α -オレフィン (モル比) =約90/10~50/50]、ブテン・ α -オレフィン共重合体 ゴム [ブテン/ α -オレフィン (モル比) =約90/10~50/50] がある。

[0051]

前記 α ーオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1 ープテン、1 ーペンテン、4 ーメチルー1 ーペンテン、1 ーヘキセン、1 ーオクテン、1 ーノネン、1 ーデセン、1 ーウンデセン、1 ードデセン、1 ートリデセン、1 ーテトラデセン、1 ーペンタデセン、1 ーヘキサデセン、1 ーヘプタデセン、1 ーオクタデセン、1 ーノナデセン、1 ーエイコセン、3 ーメチルー1 ープテン、3 ーメチルー1 ーペンテン、3

4-メチルー1-ペンテン、4-メチルー1-ヘキセン、4, 4-ジメチルー1-ペンテン、4-エチルー1-ヘキセン、3-エチルー1-ヘキセン、9-メチルー1-デセン、11-メチルー1-ドデセン、12-エチルー1-テトラデセン、およびこれらの組合せがある。

[0052]

また、前記結晶性オレフィン樹脂としては、プロピレンと10モル%以下の他の α ーオレフィンとのランダム共重合体、プロピレンと30モル%以下の他の α ーオレフィンとのブロック共重合体、1ープテン単独重合体、1ーブテン単独重合体10モル%以下の他の α ーオレフィンとのランダム共重合体、4ーメチルー1ーペンテンと20モル%以下の α ーオレフィンとのランダム共重合体がある。

[0053]

本発明においては、熱分解型発泡剤による発泡に代えて、揮発性溶剤や水等によって樹脂を発泡させることもできる。

また、ガスそのものを発泡樹脂基材に分散あるいは含浸させることもでき、この場合、 二酸化炭素ガスや窒素ガスが発泡剤として挙げられる。

具体的には、射出やスタンピング成形または押出し成形時に、成形機から発泡基材樹脂を出す前に、二酸化炭素や窒素、揮発性溶剤や水等の蒸気を注入して混練りし、分散させる方法を用いる。

射出または押出し前の、これら発泡剤の注入混練り条件としては、超臨界状態または非 超臨界状態のいずれの状態であってもよい。

[0054]

射出または押出し前に発泡剤が混練分散された後、ノズルを通して発泡性オレフィン系 熱可塑性エラストマーが金型内またダイスを経て発泡成形される。

[0055]

射出成形の場合、ノズルを通して出された発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーに対し、公知の型動作で成形が可能である。つまり、金型が型閉め状態への射出成形、またスタンピング成形や、コアバック成形が可能である。

【発明の効果】

[0056]

本発明の発泡体用樹脂組成物は、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B)との混練り反応によって増粘して得られ、そのゲル分率 (138℃沸騰キシレンで3時間抽出の不溶分の重量百分率)が5%未満である分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂 (C)から構成されており、前記ゲル分率を特定することによって、高い発泡倍率を発揮することができ、軽量かつ柔軟なクッション性や断熱性に優れた発泡体を得ることができる。したがって、本発明によれば、自動車用内装材部品などに使用可能な、発泡倍率が高いものも低いものも可能で、柔軟で、クッション性や断熱性、また射出成形、プレス成形、トランスファー成形、スタンピング成形など型内発泡成形性にすぐれたリサイクル性のある発泡形品を提供することが可能になる

【発明を実施するための最良の形態】

[0057]

以下に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、以下の実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、何ら本発明を限定するものではない。

【実施例】

[0058]

本発明の発泡体の成形に用いた射出成形機は、型締め力450トン、可塑化能力197kg/h、スクリュー径58mm、最大射出圧216MPa、最大射出率528cm³/sのタイプの装置で、コアバック成形法を応用した。

[0059]

同じく本発明の発泡体の成形に用いた金型は、A4サイズの事務受け箱形状で、肉厚は

4 mmのもので行った。

[0060]

(実施例1)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム [EPT; エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分]65重量部と、ポリプロピレン [PP; プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]35重量部とを、2、5ージメチルー2、5ージ(tertージブチルパーオキシ)へキシンー3 [過酸化物]0.15重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート [助剤]0.2重かの存在下で、165℃で混練りして、発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー(ゲル分率:3.2wt%、反応後粘度:35000ポイズ、反応前粘度:30000ポイズ)を得た。得られた発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、炭ルフィン系熱可塑性エラストマー)を調製した。このマスターバッチ(発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー)を調製した。このマスターバッチを、200℃のシリンダー中で再度溶融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出した(射出条件は、射出スピード:200m/s、金型温度:30℃)。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡倍率が4.1倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状も良好で、感触も良好(アスカーC硬度:22)であった。

[0061]

(実施例2)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム [EPT;エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分] 75重量部と、ポリプロピレン [PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]] 25重量部とを、2、5ージメチルー2、5ージ(tertージブチルパーオキシ)へキシンー3 [過酸化物] 0.20重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート [助剤] 0.25 重量部の存在下で、165℃で混練りして、発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー(ボル分率:4.8 wt%、反応後粘度:45000ポイズ、反応前粘度:41000ポイス)を得た。得られた発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、大力フィン系熱可塑性エラストマー)を調製した。このマスターバッチ(発泡性リンダー中で再度溶融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性TPOを射出した(射出条件は、射出スピード:200mm/s、金型温度:30℃)。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡 倍率が4.6倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状も良好で、感触も良 好(アスカーC硬度:21)であった。

[0062]

(実施例3)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム [EPT;エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分] 75重量部と、ポリプロピレン [PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]] 25重量部とを、2,5ージメチルー2,5ージ(tertージプチルパーオキシ)へキシンー3 [過酸化物] 0.15重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート [助剤] 0.20重量部の存在下で、165℃で混練りして、発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー(ゲル分率:4.1wt%、反応後粘度:43000ポイズ、反応前粘度:41000ポイズ)を得た。得られた発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、

230℃のシリンダー中で窒素ガスを0.2 w%溶融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出した(射出条件は、射出スピード:200mm/s、金型温度:30℃)。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡 倍率が4.2倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状も良好で、感触も良 好であった(アスカー C 硬度: 22)。

[0063]

(実施例4)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム [EPT;エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分]65重量部と、ポリプロピレン [PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]35重量部とを、2,5-ジメチルー2,5-ジ(tert-ジブチルパーオキシ)へキシンー3 [過酸化物]0.20重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート [助剤]0.25重量部の存在下で、165℃で混練りして、発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー(ゲル分率:4.9wt%、反応後粘度:39000ポイズ、反応前粘度:30000ポイズ)を調製した。得られた発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、炭酸水素ナトリウムとクエン酸の混合物を4重量部を混練してマスターバッチ(発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー)を調製した。得られたマスターバッチを、200℃のシリンダー中で、再度溶融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出した(射出条件は、射出スピード:200mm/s、金型温度:30℃)。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡 倍率が3.2倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状も良好で、感触も良 好であった(アスカーC硬度:35)。

[0064]

(実施例5)

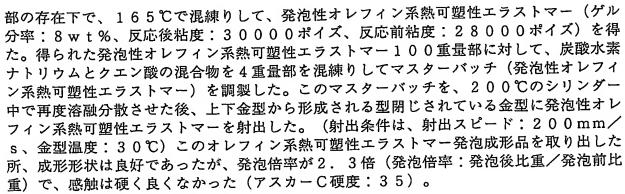
エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム [EPT;エチレン含量 38 モル%、ヨウ素価 12、MFR(ASTM 1238、190 ℃、2.16 k g 荷重) 1.1 g / 10 分] 75 重量部と、ポリプロピレン [PP;プロピレン含有量 100 %、MFR(ASTM 1238、190 ℃、2.16 k g 荷重) 5.0 / 10 分]] 25 重量部とを、2,5 - ジメチル -2,5 - ジ(tert - ジブチルパーオキシ)へキシン -3 [過酸化物] 0.3 重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート [助剤] 0.45 重量部の存在下で、混練りして、発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー((i)ミクロ凝集構造が連続相がゴム相で不連続相が結晶相、(ii)ゲル分率:4.8 w t %)を調製した。得られた発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー 100 重量部に対して、230 ℃のシリンダー中で窒素ガスを100 100 で、100 で、100 で、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出した(射出条件は、射出スピード:100 100

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡 倍率が2.3倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状も良好で、感触はゴム状で良好であった(アスカーC硬度:38)。

[0065]

(比較例1)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム [EPT;エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分]65重量部と、ポリプロピレン [PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]35重量部とを、2,5ージメチルー2,5ージ(tertージプチルパーオキシ)へキシンー3[過酸化物]0.4重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート [助剤]0.2重量



[0066]

(比較例2)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム [EPT;エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分]80重量部と、ポリプロピレン [PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]20重量部とを、2、5ージメチルー2、5ージ(tertージブチルパーオキシ)へキシンー3[過酸化物]0.5重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート [助剤]0.2重量部の存在下で、165℃で混練りして、発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー(ゲル分率:45wt%、反応後粘度:35000ポイズ、反応前粘度:45000ポイズ)を得た。得られた発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、炭酸水素ナトリウムとクエン酸の混合物を4重量部を混練りして、マスターバッチ(発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー)を調製した。このマスターバッチを、200℃のシリンダー中で再度溶融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出した(射出条件は、射出スピード:200mm/s、金型温度:30℃)。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形形状は悪く、発泡倍率も2.0倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、感触は硬く良くなかった(アスカーC硬度:51)。

[0067]

(比較例3)

その結果、成形形状がなり悪く、発泡倍率も1.3倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前 比重)で、感触は硬く良くなかった(アスカーC硬度:65)。

[0068]

(比較例4)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム [EPT;エチレン含量38モル% 出証特2004-3112484 、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/ 10分] 65重量部と、ポリプロピレン [PP; プロピレン含有量100%、MFR(A STM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]35重量部とを、 2, 5-ジメチルー2, 5-ジ (tert-ジブチルパーオキシ) ヘキシンー3 [過酸化 物] 2.2重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]2.2重量 部の存在下で、165℃で混練りし、さらに165℃で5分間熱プレスして得られた発泡 性オレフィン系熱可塑性エラストマー(ゲル分率:49wt%、反応後粘度:89000 ポイズ、反応前粘度:30000ポイズ)を得た。得られたエラストマー100重量部に 対して、炭酸水素ナトリウムとクエン酸の混合物を4重量部を混練りしてマスターバッチ (発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー)を調製した。このマスターバッチを、20 0℃のシリンダー中で再度溶融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている 金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出成形した(射出条件は、射出スピ ード:200mm/s、金型温度:30℃)。

得られた発泡成形品を金型取り出した所、成形品の発泡倍率が1.2倍(発泡倍率:発 泡後比重/発泡前比重)で、成形形状も良好で、感触も良好(アスカーC硬度:50)で あった。

【産業上の利用可能性】

[0069]

以上のように、本発明にかかる「発泡成形用樹脂組成物、発泡体、および発泡体の製造 方法」によれば、自動車用内装材部品などに使用可能な、発泡倍率の自由度が高く、柔軟 で、クッション性や断熱性、また型内発泡成形性にすぐれたリサイクル性のある発泡形品 を提供することが可能になる。



【要約】

【課題】自動車用内装材部品などに使用可能な、発泡倍率が高いものから低いものまで可能で、柔軟で、クッション性や断熱性、また型内発泡成形性にすぐれたリサイクル性のある発泡品を提供することが可能とする。

【解決手段】有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混練り反応によって増粘して得られ、そのゲル分率(138℃沸騰キシレンで3時間抽出の不溶分の重量百分率)が5%未満である分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)から、発泡体用樹脂組成物を構成する。

【選択図】 なし

特願2003-373756

出願人履歴情報

識別番号

[000004640]

1. 変更年月日

2002年 3月11日

[変更理由]

名称変更

住 所

神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地

氏 名

日本発条株式会社